Physik und Didaktik in Schule und Hochschule
PhyDid 1/4 (2005) S.10-22

THERMOSPANNUNGEN – VIEL GENUTZT UND FAST IMMER FALSCH ERKLÄRT!

Rolf Pelster[1]*, Reinhard Pieper[+], Ingo Hüttl[+]

* Universität des Saarlandes, FR 7.2, Experimentalphysik und Didaktik der Physik,
Postfach 15 11 50, D-66041 Saarbrücken
[+]Institut für Physik und ihre Didaktik der Universität zu Köln,
Gronewaldstraße 2, D-50931 Köln
(Eingegangen: 26.03.2004; Angenommen: 11.01.2005)

Kurzfassung
Die Funktionsweise von Thermoelementen wird in Lehrbüchern der Experimentalphysik, in Schulbüchern und in Anfängerpraktika an Hochschulen zumeist einfach auf die auftretenden Kontaktspannungen bzw. deren Temperaturabhängigkeit zurückgeführt. Die tatsächliche Ursache für die Entstehung einer Thermospannung, nämlich die Thermodiffusion von Ladungsträgern, wird dabei quantitativ wie konzeptuell völlig vernachlässigt. Wir zeigen zunächst nochmals, wie die auftretenden Kontaktspannungen kompensiert werden und erläutern das Phänomen der Thermodiffusion. Anschließend demonstrieren wir, wie die Entstehung einer Thermospannung anschaulich und gegebenenfalls auch ohne mathematische Hilfsmittel dargestellt werden kann.

1. Einleitung

In einem leitfähigen Festkörper, der einem Temperaturgefälle ausgesetzt ist, verschieben sich elektrische Ladungen, ein Effekt, den man Thermodiffusion nennt. Die Ursache für den Aufbau thermoelektrischer Felder (Thermoelektrizität) liegt - vereinfacht ausgedrückt - in der temperatur- und somit ortsabhängigen Geschwindigkeitsverteilung der Ladungsträger [1,2,3,4,5]. Makroskopisch meßbare Effekte treten bei der Kombination verschiedener Materialien auf: Fügt man beispielsweise zwei Leiter zu einer Schleife zusammen und bringt die Übergangsstellen auf unterschiedliche Temperaturen, so äußert sich die Thermoelektrizität in einem stationären elektrischen Kreisstrom (Abb. 1b). Angetrieben wird er von der sogenannten Thermospannung, welche bei geöffnetem Kreis, d. h. im stromlosen Fall, auch direkt meßbar ist (Seebeck-Effekt, siehe Abb. 1a). Für hinreichend kleine Temperaturunterschiede wächst der Betrag der Thermospannung zumeist linear mit der Temperaturdifferenz der Kontaktstellen an, $U_{Thermo} \propto (T_1 - T_2)$. Bei Temperaturunterschieden von 100 K mißt man für Metall-Metall-Kombinationen typischerweise Spannungen von bis zu einigen mV, bei dotierten Halbleitern hingegen von bis zu einigen 100 mV. Da sich die Thermospannung auf Grund der Thermodiffusion von Ladungen entlang der Leiter ausbildet, hängen die gemessenen Werte empfindlich von den intrinsischen Transporteigenschaften der verwendeten Materialien ab, d. h. strukturelle Defekte oder Verunreinigungen haben bei niedrigen Temperaturen einen großen Einfluß [5,6]. Der Seebeck-Effekt hat verschiedene praktische Anwendungen: Die Thermospannung ist ein Maß für die Temperaturdifferenz, so daß geeichte Thermoelemente als Temperaturmesser eingesetzt werden. Sie können damit auch als Meßfühler in Feuerwarnanlagen oder als Flammenwächter in Gasgeräten dienen. Darüber hinaus ist es möglich, wie in Abb. 2 gezeigt, über das Vorzeichen

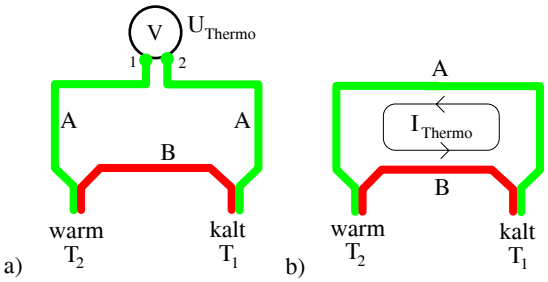

Abb.1: Zwei Formen des Seebeck-Effekts:
a) Ein Thermoelement zeigt für Temperaturen $T_1 \neq T_2$ eine Thermospannung an [stromloser Fall bei idealem Voltmeter mit hinreichend großem Innenwiderstand].
b) Im Kurzschluß-Fall führt dies zur Ausbildung eines stationären thermoelektrischen Kreisstroms, dessen Richtung von den Thermokräften der Materialien abhängt (s. u.).

[1] e-mail: rolf.pelster@mx.uni-saarland.de

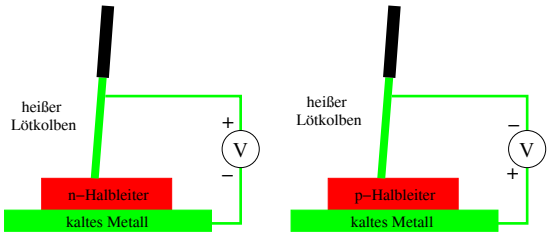

Abb.2: Bestimmung des Leitungsmechanismus (n- oder p-Leitung) bei einem unbekannten Halbleiter (frei nach Ref. [4]). Die Majoritätsladungsträger, negative Elektronen oder positive „Löcher“, diffundieren vom heißen zum kalten Ende und bestimmen so die Spannungspolung am Voltmeter (siehe hierzu auch den Text unter Gl. 16).

der Thermospannung auf den Leitungsmechanismus in Halbleitern zu schließen, d. h. n- und p-Leitung voneinander zu unterscheiden [4].

Wie bereits ausgeführt, ist die Thermodiffusion die Ursache des Seebeck-Effekts, ein Sachverhalt, den Lehrbücher der theoretischen Festkörperphysik [1,2,3,4] bzw. Thermodynamik [7] ausführlich mathematisch - wenn auch wenig anschaulich - darstellen. Die vorliegende Arbeit wurde angeregt durch einen Artikel von Jäckle [5]; dort und in Ref. [8] wird darauf hingewiesen, daß manche Lehrbücher die Thermospannung fälschlicherweise auf die Differenz temperaturabhängiger Kontaktspannungen zurückführen, also auf einen Diffusionsprozeß an Grenzflächen (wir deuten dies in Abb. 3 an). In der Tat bestätigt eine Literaturrecherche, daß – mit Ausnahme der neuesten Auflage des BERGMANN-SCHAEFER [8] – ausgerechnet sehr bekannte und weit verbreitete Lehrbücher der Experimentalphysik diesen Fehler machen (siehe POHL [9], GERTHSEN [10], TIPLER [11] sowie die alten Auflagen des BERGMANN-SCHAEFER [12]). Dies ist nun gerade die Literatur, auf die Physikstudenten im Rahmen der obligatorischen Anfängerpraktika verwiesen werden (das Thermoelement gehört hier zu den Standardversuchen), was die Vermutung nahelegt, daß auch dort das Phänomen der Thermospannung zumeist falsch vermittelt wird. Andere Lehrbücher hingegen mischen beide Erklärungen und widersprechen sich somit[2] [6,13,14]. Schulbücher und Schülerlexika machen sich in der

[2] In [13,14] wird der Seebeck-Effekt auf die Differenz der Kontaktspannungen an den Übergängen zurückgeführt, dann aber auf die Thermodiffusion innerhalb der Leiter verwiesen ([14] im selben Kapitel, [13] bei der Behandlung verwandter thermoelektrischer Effekte). In Ref. [6] hingegen wird erst die Thermodiffusion als Ursache dargestellt, dann aber in einem zusammenfassenden Satz als „anschauliche, grobe Deutung“ die Temperaturabhängigkeit der Kontaktspannungen angeführt.

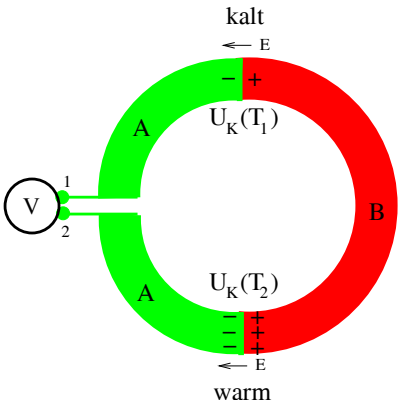

Abb.3: Häufig anzutreffendes aber falsches Erklärungsmodell, wonach die Differenz der Kontaktspannungen, $\Delta U_K = U_K(T_1) - U_K(T_2)$, die Thermospannung bildet bzw. im Kurzschlußfall den Thermostrom antreibt. Richtig ist allerdings, daß die wärmere Lötstelle eine größere Kontaktspannung aufweist (Zeichnung für $\varepsilon_{F,A} < \varepsilon_{F,B}$, siehe Gl. 5).

Regel die vermeintlich einfache und anschauliche, aber falsche Erklärung mittels Kontaktspannungen zu eigen (siehe [15,16,17,18,19,20,21] für die Oberstufe bzw. [22,23] für die Mittelstufe).[3]

Auf Grund der durch die unterschiedlichen und sich widersprechenden Darstellungen geschaffenen Verwirrung scheint es uns daher angebracht, in Abschnitt 2 zunächst noch einmal die fachlichen Grundlagen zusammenzufassen. Zwar existieren korrekte theoretische Abhandlungen zur Thermospannung, jedoch sind diese offenbar so wenig anschaulich bzw. so mathematisch und formal, daß sie auch von einem Großteil der Experimentalphysiker nicht zur Kenntnis genommen werden. Darüber hinaus geben die meisten der obengenannten Referenzen den physikalischen Inhalt nur in reduzierter Form wieder: Sie konzentrieren sich entweder auf die Übergänge oder aber auf das Innere der Leiter, erläutern aber nicht den Potentialverlauf entlang des gesamten Thermoelements (eine Ausnahme stellt Ref. [5] dar). Somit ist es für den Leser schwierig zu erkennen, welches der angebotenen Erklärungsmodelle richtig und welches falsch ist. Wir wollen hier nun Abhilfe schaffen und zeigen, wie die Beiträge der Kontaktspannung kompensiert werden, so daß nur Anteile der Thermodiffusion entlang der homogenen Teilstücke zur Thermospannung beitragen.

[3] Eine Ausnahme stellt der Oberstufenband Ref. [28] dar, in dem der thermoelektrische Effekt mit der Thermodiffusion erklärt wird.

Die Darstellung der fachlichen Grundlagen in Abschnitt 2 kann auch übersprungen werden: Sie richtet sich vor allem an Lehrende, insbesondere an Experimentalphysiker, die sich für den theoretischen Hintergrund interessieren, ohne sich zu sehr in formale mathematische Details einarbeiten zu wollen (gegebenenfalls können diese Inhalte auch Studenten im Rahmen einer Spezialvorlesung des Hauptstudiums zugemutet werden). Wer an einer kompakten, anschaulichen Erklärung der Thermospannung und deren Vermittlung interessiert ist, kann auch direkt zu Abschnitt 2.5 bzw. 3 übergehen. Bei den dortigen Ausführungen ist insbesondere an Grundvorlesungen oder die Behandlung im Oberstufenunterricht gedacht.

2. Fachliche Grundlagen

Spannungen rufen in Leitern Ströme hervor, bzw. ein Stromfluß führt zu einem Spannungsabfall, ein Sachverhalt, den das bekannte Ohmsche Gesetz, $I = (1/R)\cdot U$ mit $R = const.$ beschreibt. Die äquivalente Formulierung mittels Stromdichte j (Strom pro Querschnittsfläche) und elektrischer Feldstärke E lautet $j = \sigma \cdot E$, wobei σ die spezifische Leitfähigkeit des Materials bezeichnet (den Kehrwert des spezifischen Widerstandes ρ). Das Ohmsche Gesetz gilt aber nur für den Spezialfall homogener Leiter auf konstanter Temperatur. Darüber hinaus gibt es noch andere Ursachen für Ladungsverschiebungen: Ist die Energie der Ladungsträger nicht räumlich konstant, beispielsweise auf Grund einer Temperaturvariation oder einer Änderung der Materialeigenschaften, so diffundieren die Ladungen aus höherenergetischen Bereichen in solche kleinerer Energie, wodurch sich ein elektrisches Feld aufbaut. Die Boltzmannsche Transportgleichung liefert für lineare Leiter (Metalle wie Halbleiter) einen allgemeinen Zusammenhang, der das Ohmsche Gesetz als Spezialfall enthält (siehe [1,2,3,4,24]):

$$E = \frac{j}{\sigma} + Q \cdot \frac{dT}{dz} - \frac{1}{e} \cdot \frac{d\mu}{dz} \quad , \qquad (1)$$

wobei z die Ortskoordinate längs des Leiters bezeichnet, dT/dz den Temperaturgradienten und e den Betrag der Elementarladung ($e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C; bei Löcherleitung in p-Halbleitern ist e durch $-e$ zu ersetzen). Die verbleibenden Größen μ und Q hängen von der Fermienergie ε_F und der thermischen Energie $k_B T$ ab (s. u., Gl. 4 und 9): Das chemische Potential μ gibt die mittlere Energie der zum Ladungstransport beitragenden Elektronen an.[4]

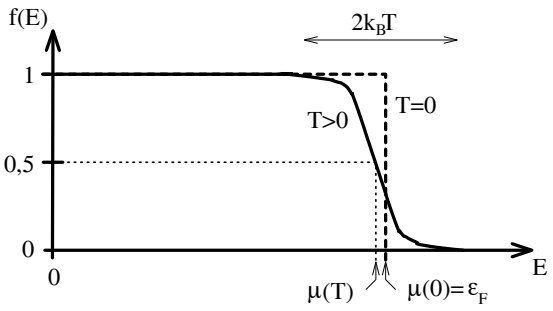

Abb. 4: Die Fermi-Verteilung $f(E)$ gibt die Besetzungswahrscheinlichkeit der elektronischen Zustände der Energie E an. Das chemische Potential μ entspricht der Energie, bei der gerade eine 50-prozentige Besetzungswahrscheinlichkeit vorliegt. Die Temperaturabhängigkeit von μ ist übertrieben dargestellt (siehe Text zu Gl. 4).

Sein Grenzwert für $T \to 0$ ist die Fermienergie ε_F, welche besetzte Zustände von unbesetzten Zuständen bei höheren Energien trennt (siehe Abb. 4). Bei endlichen Temperaturen haben nur Ladungsträger mit Energien nahe der Fermikante (also im Bereich $\mu \pm k_B T$) die Möglichkeit, in freie Zustände überzugehen und somit zum Ladungstransport beizutragen. Q wird als Seebeck-Koeffizient oder „(absolute) differentielle Thermokraft“ bezeichnet [3,5,6] und ist eine materialspezifische Größe. Die Temperaturabhängigkeit der mittleren kinetischen Energie (an der Fermikante) spielt dabei eine Rolle, wie wir weiter unten noch sehen werden.

Gl. 1 drückt also aus, daß elektrische Felder bzw. Spannungen auch durch Variation chemischer Potentiale bzw. der Temperatur hervorgerufen werden. Sie beschreibt sowohl die Verhältnisse in homogenen Leiterstücken als auch an Kontaktstellen zwischen verschiedenen Materialien. Dies wollen wir im folgenden anhand von Thermodiffusions- bzw. Kontaktspannungen erläutern. Wir konzentrieren uns dabei auf Metalle, da diese im Modell des Elektronengases (Fermi-Gas) einfach zu beschreiben sind. Wo nötig, gehen wir auf Unterschiede zu Halbleitern ein.

2.1 Kontaktspannung zwischen zwei Materialien

2.1.1 Energiegefälle an Grenzflächen

Bringt man zwei Materialien *A* und *B* in Kontakt, so kommt es auf Grund der unterschiedlichen chemischen Potentiale der Ladungsträger zu einem Ladungsaustausch durch Diffusion (siehe Abb. 5).

[4] Genauer gesagt ist dies die Gibbssche freie Energie (freie Enthalpie, Helmholtzsche freie Energie) pro Teilchen [25]. μ hat hier die Dimension einer Energie, wie es in der Festkörperphysik üblich ist. Man beachte aber, daß in thermodynamischen Abhandlungen das chemische Potential nicht auf die Teilchenzahl sondern auf die Stoffmenge (in mol) bezogen wird.

Dabei gehen die Ladungsträger vom Material mit dem größeren chemischen Potential in das benachbarte Material über, so daß sich eine elektrische Doppelschicht aufbaut, deren Feld schließlich den Diffusionsstrom zum Erliegen bringt. Diesen Gleichgewichtszustand wollen wir im folgenden betrachten, wobei wir uns auf einen hinreichend kleinen Raumbereich beschränken, in dem die Temperatur als konstant angesehen werden kann. Gl. 1 liefert mit $j = 0$ und im Grenzfall $dT/dz \to 0$ eine elektrische Feldstärke im Übergangsbereich, die durch den Gradienten des chemischen Potentials gegeben ist[5]:

$$E = -\frac{1}{e} \cdot \frac{d\mu}{dz} \quad . \qquad (2)$$

Für die Kontaktspannung $U_K = \int_A^B \vec{E} d\vec{z}$ folgt dann

$$U_K^{A|B} = -\frac{1}{e}\int_A^B d\mu$$

$$= -\frac{1}{e} \cdot (\mu_B - \mu_A) \quad . \qquad (3)$$

Die chemischen Potentiale von Metallen liegen typischerweise im Bereich von 1-10 eV, so daß sich Kontaktspannungen in der Größenordnung von einigen Volt ergeben (siehe [12] sowie Tabelle 2.1 in [1]). U_K wird auch als Galvani-, Berührungs- oder „innere“ Kontaktspannung bezeichnet [9,12,13], die aber nicht direkt meßbar ist. ***Diese „inneren“ Kontaktspannungen zwischen Materialien, deren Oberflächen in direktem Kontakt miteinander sind, dürfen nicht über die Differenz der Austrittsarbeiten erklärt werden!*** Zum einen handelt es sich sich um einen direkten Übergang der Elektronen von Bereichen mit höherem zu solchen mit niedrigerem chemischen Potential (siehe Abb. 5a). Die Elektronen müssen bei der Diffusion also keine Barriere überspringen, d. h. erst das eine Material verlassen um dann vom Außenraum in das andere zurückzufallen (was ein thermisch aktivierter Prozeß wäre!). Zum andern entspricht die Differenz der chemischen Potentiale nicht der der Austrittsarbeiten [1,9,6,27], da zum Verlassen eines Festkörpers noch ein materialspezifisches Oberflächenpotential überwunden werden muß (siehe Kap. 18 in [1]).[6]

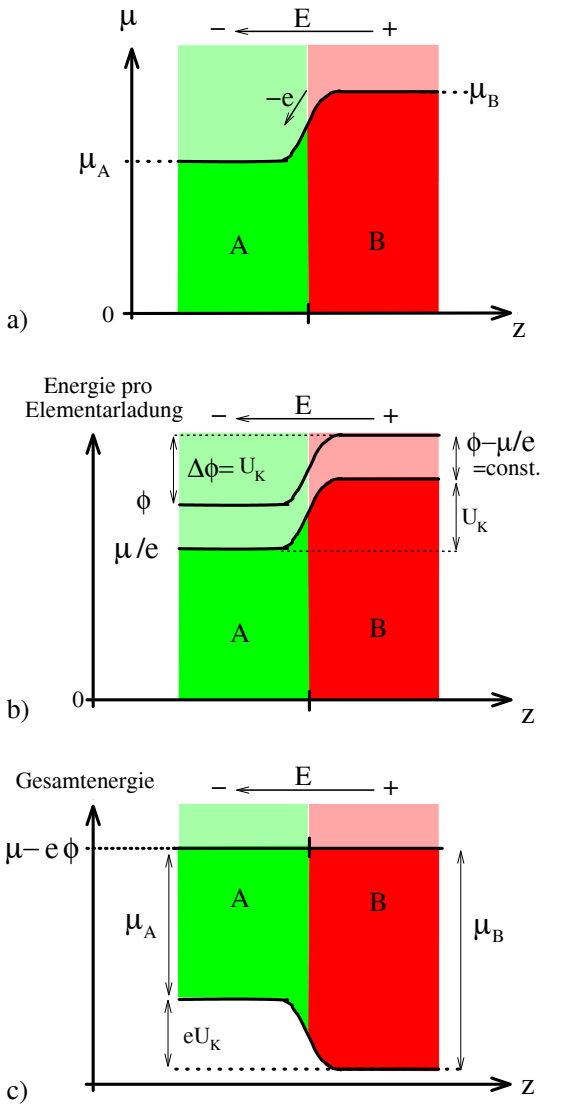

Abb. 5: a) Chemisches Potential an der Grenzfläche zwischen zwei Metallen. Durch Elektronendiffusion in das Material mit kleinerem chemischen Potential baut sich ein elektrisches Feld $E = -d\Phi/dz$ auf (Φ : elektrisches Potential). b) Im Gleichgewichtszustand ändert sich das elektrische Potential analog zum chemischen, $d\Phi = 1/e \cdot d\mu$ (siehe Gl. 2), so daß für die Kontaktspannung $U_K^{A|B} = \Phi_A - \Phi_B = -1/e \cdot (\mu_B - \mu_A)$ gilt. c) An der Grenzfläche ist also die Gesamtenergie der beweglichen Elektronen, das sogenannte elektrochemische Potential $\mu - e\Phi$, konstant [5,26]: Es erfolgt keine weitere Aufladung, da sich die Oberflächen der Fermi-Seen (Fermi-Kanten) energetisch auf gleicher Höhe befinden. (***Vorsicht:*** Dies bedeutet ***nicht***, daß die Fermi-Energien bzw. die chemischen Potentiale gleich sind. Ihnen entspricht in dieser Darstellung die Tiefe der Fermi-Seen).

[5] Da Temperatur und Materialeigenschaften räumlich variieren können, ist das chemische Potential i. a. eine orts- und temperaturabhängige Funktion, $\mu(z, T(z))$. Für *T=const.* reduziert sich dies hier auf die einfache Ortsabhängigkeit $\mu(z)$.

[6] Austrittsarbeiten bestimmen hingegen die „äußere“ Kontaktspannung (Kontaktpotential, Voltaspannung), welche man zwischen Leitern mißt, deren Oberflächen sich nicht unmittelbar berühren (siehe Kap. 18 in [1], Kap. 8.3.1 in [8] bzw. Ref. [12,14]). Der Ladungsaustausch erfolgt dabei z. B. über eine leitende Verbindung oder einen Tunnelprozeß. Die Unterschiede zwischen „innerer“ und „äußerer“ Kontaktspannung sind in Ref. [27] sehr schön dargestellt. Allerdings wird in vielen Lehrbüchern nur ungenau von „Metallen in Kontakt“ gesprochen (siehe z. B. [8,11], so daß es dem Leser überlassen bleibt zu erkennen, welche Situation behandelt wird.

2.1.2 Zur Temperaturabhängigkeit von Kontaktspannungen

Das chemische Potential hängt von der Temperatur ab. Im Modell quasifreier Ladungsträger (Elektronengas-Modell für Metalle) gilt beispielsweise für $k_B T << \varepsilon_F$

$$\mu \approx \varepsilon_F \cdot \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{k_B^2 T^2}{\varepsilon_F^2} \right) \qquad (4)$$

(siehe S. 15 in [6] oder S. 47 in [1]). Die Fermienergie ε_F liegt typischerweise im Bereich einiger eV. Der temperaturabhängige Term liefert eine Korrektur, die selbst bei Raumtemperatur nur in der Größenordnung von 10^{-4} liegt [1]. Dennoch ist dies im folgenden von Bedeutung: mit steigender Temperatur verringern sich quantenmechanische Effekte[7] und das chemische Potential sinkt (siehe Abb. 4). Obwohl also bei Temperaturerhöhung die Gesamtenergie des Elektronengases steigt, erniedrigt sich die mittlere Energie der am Ladungstransport beteiligten Elektronen geringfügig!

An Grenzflächen wird dann also das chemische Potential auf beiden Seiten kleiner, wobei sich aber der energetische Abstand vergrößert, so daß die Kontaktspannung betragsmäßig anwächst. Dies wird klar, wenn wir Gl. 4 in Gl. 3 einsetzen, so daß sich für Metall-Metall-Übergänge

$$U_K^{A|B}(T) = -\left\{ \frac{1}{e} \cdot \left(\varepsilon_{F,B} - \varepsilon_{F,A} \right) + \frac{\pi^2 k_B^2}{12e} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{F,A}} - \frac{1}{\varepsilon_{F,B}} \right) \cdot T^2 \right\} \qquad (5)$$

ergibt. Die Temperaturabhängigkeit ist allerdings sehr klein. Selbst bei Raumtemperatur ist der zweite Term um 4 bis 5 Zehnerpotenzen kleiner als der erste konstante Term. Wir halten daher fest: ***Kontaktspannungen beruhen auf Diffusionsprozessen und treten auch bei sehr tiefen Temperaturen auf. Sie werden betragsmäßig geringfügig größer, wenn man die Temperatur erhöht.***[8] Da die Elektronen an der Grenzfläche direkt in niederenergetische Zustände übergehen (siehe Abb. 5a), kann man den Diffusionsvorgang also nicht „einfrieren“, d. h. die Kontaktspannung verschwindet nicht für $T \to 0$.

2.1.3 Kontaktspannungen können keine Thermospannungen hervorrufen

Bei einem aus Metallen aufgebautem Thermoelement mit zwei Kontaktstellen (Abb. 6) ergibt sich aus Gl. 5 für die Differenz der Kontaktspannungen

$$\Delta U_K = U_K^{A|B}(T_1) - U_K^{A|B}(T_2) = \frac{\pi^2 k_B^2}{12e} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{F,A}} - \frac{1}{\varepsilon_{F,B}} \right) \cdot \left(T_2^2 - T_1^2 \right) \quad . \qquad (6)$$

Befindet sich das Thermoelement auf konstanter Temperatur, so heben sich die Kontaktspannungen auf, andernfalls ist die Kompensation unvollständig. Es ergeben sich pro Grad Temperaturdifferenz Spannungen ΔU_K in der Größenordnung von 1 µV. Das ist zwar sehr wenig im Vergleich zu den einzelnen Kontaktspannungen (in der Größenordnung von

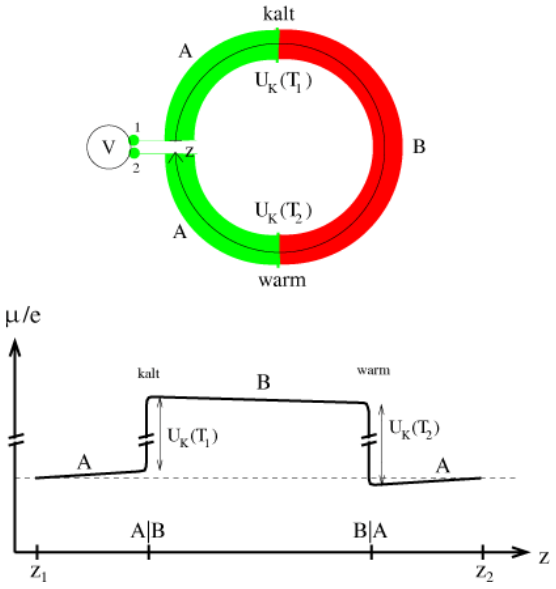

Abb. 6: Verlauf des chemischen Potentials pro Elementarladung entlang eines Thermoelements für den Fall $T_2 > T_1$ und $\varepsilon_{F,A} < \varepsilon_{F,B}$. Die Potentialdifferenz zwischen den Enden der Leiterschleife bei z_1 und z_2 verschwindet, obwohl für die Kontaktspannungen $|U_K(T_1)| < |U_K(T_2)|$ gilt (schematische Darstellung unter der Annahme eines linearen Temperaturverlaufs und für $(T_2 - T_1) << T_1$: die Kontaktspannungen liegen in der Größenordnung von 1 V, die Variation von μ/e innerhalb der homogenen Leiterstücke beträgt hingegen ca. 1 µV pro Grad Temperaturdifferenz).

[7] Beispielsweise nähert sich die Fermi-Verteilung immer mehr der klassischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung und auch die Wellenlänge der Elektronen wird kleiner.

[8] Die Leitungselektronen im Inneren von Metallen müssen auf Grund der hohen Ladungskonzentrationen als entartetes Fermi-Gas beschrieben werden (Fermi-Statistik), was zu Gl. 5 führt. Benutzt man, wie im Lehrbuch GERTHSEN [10] gezeigt, hingegen die Maxwell-Boltzmann-Statistik, so folgt $U_K \propto T$ (Gl. 6.102 in Kap. 6.6). Dies ist im Grenzfall hoher Temperaturen, $k_B T >> \varepsilon_F$, zwar formal richtig, aber irrelevant bzw. irreführend: bei Metallen entspräche dies unrealistischen Temperaturen in der Größenordnung von 10^4 K!

1-10 V), liegt aber im Bereich der gemessenen Thermospannungen. Dies verleitet offensichtlich zu der falschen Annahme, temperaturabhängige Kontaktspannungen seien die Ursache der Thermospannung (siehe Abb. 3), was sich aber leicht widerlegen läßt:

In Abb. 6 zeigen wir qualitativ den Verlauf des chemischen Potentials pro Einheitsladung, μ/e, entlang eines Thermoelements. Die größten Variationen stellen natürlich die Kontaktspannungen an den Übergängen dar. Aber auch innerhalb der homogenen Leiterstücke variiert μ als Funktion der lokalen Temperatur, d. h. nimmt jeweils vom kalten zum warmen Ende hin ab (siehe Gl. 4 und Abb. 6). Der Beitrag des chemischen Potentials zu der zwischen den Leiterenden (bei z_1 und z_2) gemessenen Spannung ist analog zu Gl. 3 durch das Wegintegral entlang der Leiterschleife, $-1/e \cdot \int_{z_1}^{z_2} d\mu = -1/e \cdot \cdot(\mu_2 - \mu_1)$, gegeben. Dieses verschwindet jedoch, da die Enden der Leiterschleife aus dem selben Material bestehen und sich auf der selben Temperatur befinden, so daß $\mu_1 = \mu_2$ (siehe auch [2,4,24]). ***Der Gradient des chemischen Potentials trägt zwar zur elektrischen Feldverteilung entlang der Leiter bei, liefert jedoch insgesamt keinen Beitrag zur Thermospannung.*** Damit greifen Erklärungen der Thermospannung, die sich auf temperaturabhängige Kontaktspannungen beziehen, zu kurz und sind als irreführend abzulehnen. Die weite Verbreitung des falschen Erklärungsmodells ist unseres Erachtens darauf zurückzuführen, daß

- die Erwärmung bzw. Kühlung der Verbindungsstellen die vermeintlich anschauliche Erklärung mittels eines temperaturabhängigen Grenzflächeneffektes suggeriert,
- die Kontaktspannungen die größten Potentialsprünge im Meßkreis darstellen und
- die Differenz der Kontaktspannungen zumindest in der Größenordnung der gemessenen Thermospannungen liegt (siehe auch weiter unten, Gl. 18).

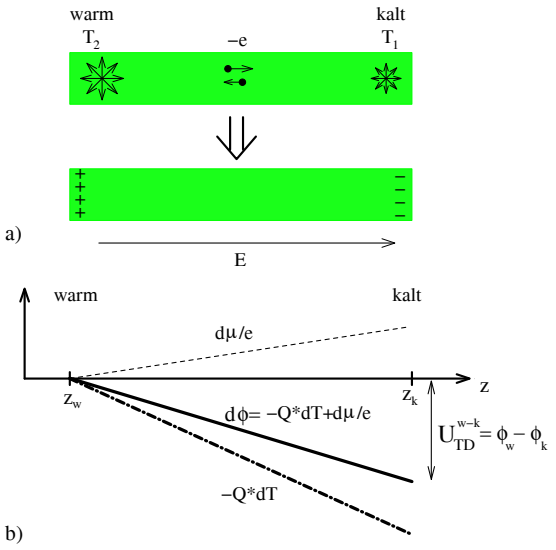

Abb. 7: a) Ein Temperaturgradient führt zur Diffusion von Ladungsträgern vom heißen zum kalten Ende: überall im Material haben die von warm nach kalt laufenden Elektronen eine höhere Geschwindigkeit als die in die umgekehrte Richtung laufenden. Daraus resultiert eine gerichtete Elektronenbewegung, die zum Aufbau eines elektrischen Feldes führt. b) Verlauf des elektrischen Potentials Φ [unter der Annahme eines linearen Temperaturverlaufs und für $(T_2 - T_1) << T_1$]. Der Beitrag des chemischen Potentials schwächt dabei die Thermodiffusion ab ($d\mu/e = 1/3 \cdot Q\, dT$, vgl. Gln. 4 und 9).

2.2 Thermodiffusionsspannungen in homogenen Leitern

Wir betrachten ein homogenes Leiterstück, an das keine äußere Spannung angelegt ist, so daß zunächst $E = 0$ gilt. Bringt man die Enden nun auf unterschiedliche Temperaturen $T_1 \neq T_2$, so führt dies zu einer Ladungsverschiebung, der sogenannten Thermodiffusion. Im Gleichgewicht gilt $j = 0$ und somit nach Gl. 1 [1,2,3,4,5,24] [9]

$$E = Q \cdot \frac{dT}{dz} - \frac{1}{e} \cdot \frac{d\mu}{dz} = \left(Q - \frac{1}{e} \cdot \frac{d\mu}{dT} \right) \cdot \frac{dT}{dz} \quad . \qquad (7)$$

Wie die unterschiedlichen Vorzeichen schon andeuten, konkurrieren bei der Thermodiffusion zwei Terme.[10] Das chemische Potential nimmt wie bereits oben besprochen mit fallender Temperatur zu (Abb.

[9] Bei einem homogenen Leiter hängt das chemische Potential, i. a. $\mu(z, T(z))$, nur über die Temperatur vom Ort ab: $\mu = \mu(T(z))$.

[10] In theoretischen Darstellungen wird der Beitrag des chemischen Potentials oft einem verallgemeinerten Feld zugeschlagen: $E^* = E + 1/e \cdot d\mu/dz = -d\Phi^*/dz = 1/e \cdot d\mu^*/dz$ mit den elektrochemischen Potentialen $\Phi^* = \Phi - \mu/e$ bzw. $\mu^* = \mu - e\Phi$ (siehe Abb. 5). Dann erscheinen nicht-meßbare Anteile nicht mehr explizit und Gl. 7 lautet einfach $E^* = Q \cdot dT/dz$.

7b). Würde also nur dies eine Rolle spielen, so müßte das warme Ende des Metallstabs gegenüber dem kalten Ende negativ geladen sein. Tatsächlich tritt aber genau das Gegenteil ein (siehe Abb. 7a): Für die Ausbildung des Gleichgewichtszustandes ist es entscheidend, wie schnell die Diffusionsprozesse in verschiedenen Bereichen des Materials ablaufen (ein Faktor, den wir im vorherigen Abschnitt bei der Behandlung schmaler Übergangsbereiche auf konstanter Temperatur nicht berücksichtigen mußten). Im klassischen Bild haben die Ladungsträger auf der heißen Seite im Mittel eine höhere Geschwindigkeit als die auf der kalten Seite, was in Abb. 7a) durch Pfeile angedeutet ist. In jedem kleinen Volumenelement des Materials ist die Geschwindigkeit der von der warmen Seite kommenden Elektronen größer als die derer, die von der kalten Seite kommen. Damit ist der mittlere Geschwindigkeitsvektor auf das kalte Ende gerichtet, so daß eine entsprechende Ladungsverschiebung stattfindet (weiter unten in Abb. 10 wird dies anschaulich gemacht). Durch diesen dem Temperaturgradienten entgegengesetzten Ladungstransport sammeln sich also Elektronen am kalten Ende an, während sich das heiße Ende entgegengesetzt lädt.[11] Das entstehende elektrische Feld wirkt dem Thermodiffusionsstrom entgegen, der schließlich zum Erliegen kommt. Genauer gesagt tritt ein dynamisches Gleichgewicht ein, d. h. es diffundieren genausoviel Ladungsträger vom heißen zum kalten Ende wie umgekehrt.

Der zuletzt beschriebene Anteil der Thermodiffusion, welcher die Polung des Leiterstücks bestimmt, wird durch den Seebeck-Koeffizienten Q charakterisiert. In der einfachsten mikroskopischen Beschreibung faßt man die Elektronen als klassisches Teilchen-Gas auf, für das sich in wenigen Zeilen die Beziehung

$$Q = -\frac{1}{3e}\cdot\frac{d}{dT}\left\langle \tfrac{1}{2}mv^2 \right\rangle \qquad (8)$$

herleiten läßt [1,5]. Dabei ist m die Masse der Elektronen, v der Betrag ihrer Geschwindigkeit und <...> bedeutet den thermischen Mittelwert. Also ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren kinetischen Energie, $\frac{1}{2}mv^2$, entscheidend für die Thermodiffusion. Berücksichtigt man die Tatsache, daß die Elektronen sich nicht wie klassische Teilchen verhalten, sondern ihre energetische Verteilung der Fermistatistik gehorcht, so ergibt sich für den einfachsten Fall, d. h. bei energieunabhängiger freier Weglänge, der Ausdruck [1,2,4]

$$\begin{aligned} Q &= -\frac{k_B}{e}\cdot\frac{<E>-\mu}{k_BT} \\ &= -\frac{\pi^2 k_B}{2e}\cdot\frac{k_BT}{\varepsilon_F} \end{aligned} \quad , \qquad (9)$$

wobei <E> eine geschwindigkeitsgewichtete Mittelung über die elektronischen Energiezustände an der Fermikante bedeutet.[12] Der Seebeck-Koeffizient ist somit proportional zum Anteil der thermisch angeregten Leitungselektronen, k_BT/ε_F, und verschwindet im Grenzfall tiefer Temperaturen $T \to 0$.

Thermodiffusion führt also zum Aufbau eines elektrischen Feldes, wobei zwei Anteile zu unterscheiden sind: Das Feld wird im wesentlichen durch den dominierenden Seebeck-Term bestimmt, allerdings durch die temperaturbedingte Änderung des chemischen Potentials abgeschwächt. Zur Verdeutlichung betrachten wir die Variation des elektrischen Potentials Φ, wie sie in Abb. 7b) dargestellt ist. Mit $E = -d\Phi/dz$ folgt aus Gl. 7 sofort $d\Phi = -QdT + 1/e\cdot d\mu$. Während das chemische Potential zum kalten Ende hin zunimmt, liefert der Seebeck-Term einen negativen Beitrag ($Q<0$, $dT<0$). Dieser dominiert, wie man sich leicht anhand der Gln. 4 und 9 klarmacht: $1/e\cdot d\mu = 1/3\cdot QdT$.

Zwischen dem warmen und dem kalten Ende des Leiters entsteht somit eine positive Thermodiffusionsspannung, $U_{TD}^{w\to k} = \Phi_w - \Phi_k = \int_{z_w}^{z_k} E dz$, die sich aus Gl. 7 zu

$$\begin{aligned} U_{TD}^{w\to k} &= \int_{T_2}^{T_1} Q dT - \frac{1}{e}\int_{z_w}^{z_k} d\mu \\ &= -\int_{T_1}^{T_2} Q dT + \frac{1}{e}\cdot\left[\mu(T_2)-\mu(T_1)\right] \end{aligned} \qquad (10)$$

ergibt. Bei hinreichend kleinen Temperaturdifferenzen ($|T_2 - T_1| << T_1, T_2$) spielt die Temperaturabhängigkeit von Q keine Rolle (siehe Gl. 9), so daß sich die obige Gleichung zu

$$U_{TD}^{w\to k} = -Q\cdot(T_2 - T_1) + \frac{1}{e}\cdot\left[\mu(T_2)-\mu(T_1)\right] \qquad (11)$$

vereinfacht. Pro Grad Temperaturdifferenz ergeben sich für Metalle Thermodiffusionsspannungen in der Größenordnung von 1 - 10 µV. Diese sind aber so nicht direkt meßbar, da beim Anschluß eines Volt-

[11] Dies gilt auch für quasifreie Ladungsträger, deren mittlere freie Weglänge unabhängig von der Energie ist [1,2]. Eine Energieabhängigkeit, wie im BERGMANN-SCHAEFER [8] behauptet, ist dazu nicht nötig.

[12] $< E >= \int \tau v_z^2 E(\partial f/\partial E) d^3v \Big/ \int \tau v_z^2 (\partial f/\partial E) d^3v$, wobei f die Fermi-Verteilung und τ die Impuls-Relaxationszeit ist.

meters zusätzlich Thermodiffusionsspannungen in den Zuleitungen und Kontaktspannungen an den Übergängen auftreten. Dies behandeln wir im nächsten Abschnitt.

Bei Halbleitern führt die Thermodiffusion dazu, daß sich die jeweiligen Majoritätsladungsträger am kalten Ende ansammeln. Sie bestimmen in 1. Näherung das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten, $Q \propto 1/q$ [4]. Damit verhalten sich n-Halbleiter ($q = -e$) qualitativ wie Metalle ($Q<0$). Bei Löcherleitung in p-Halbleitern ist hingegen $Q>0$, so daß sich die Richtung des elektrischen Feldes umkehrt[13]: Das kalte Ende ist gegenüber dem warmen positiv geladen.

2.3 Das Thermoelement

Das Thermoelement ist in Abb. 8a) skizziert. Die elektrischen Felder in den Leitern bzw. an den Übergängen sind durch die Gln. 2 und 7 gegeben, die entsprechenden Spannungen durch die Gln. 3 und 10 bzw. 11. Zusammengesetzt ergeben sich bei einem Umlauf zwischen den Voltmetereingängen die in Abb. 8a) eingezeichneten Teilspannungen. Beschränken wir uns zunächst auf hinreichend kleine Temperaturdifferenzen, so sind dies gemäß den Gln. 3 und 11

$$
\begin{aligned}
U_{TD,A}^{w\to k} &= -Q_A \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1}{e}\cdot\left[\mu_A(T_2) - \mu_A(T_1)\right] \\
U_K^{A|B} &= -\frac{1}{e}\cdot\left[\mu_B(T_1) - \mu_A(T_1)\right] \\
U_{TD,B}^{k\to w} &= +Q_B \cdot (T_2 - T_1) - \frac{1}{e}\cdot\left[\mu_B(T_2) - \mu_B(T_1)\right] \\
U_K^{B|A} &= -\frac{1}{e}\cdot\left[\mu_A(T_2) - \mu_B(T_2)\right] \qquad . \qquad (12)
\end{aligned}
$$

Die gemessene Thermospannung ergibt sich als Summe der obigen Teilspannungen zu

$$U_{Thermo} = (Q_B - Q_A)\cdot(T_2 - T_1) \qquad , \qquad (13)$$

hängt also nur von der Temperaturdifferenz und den Seebeck-Koeffizienten der homogenen Leiterstücke ab. ***Die Beiträge auf Grund der Variation des chemischen Potentials heben sich auf, so daß die gemessene Thermospannung lediglich von den Seebeck-Anteilen der Thermodiffusionsspannungen bestimmt wird!*** (siehe hierzu auch Abb. 6). Der Verlauf des elektrischen Potentials entlang des Thermoelements ist in Abb. 8b) skizziert (siehe auch Ref. [5]). Dabei gilt wieder $d\Phi = -QdT + d\mu/e$ (vgl. Abb. 7). Bei größeren Temperaturdifferenzen muß die Temperaturabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten berücksichtigt werden (siehe Gl. 10), so daß

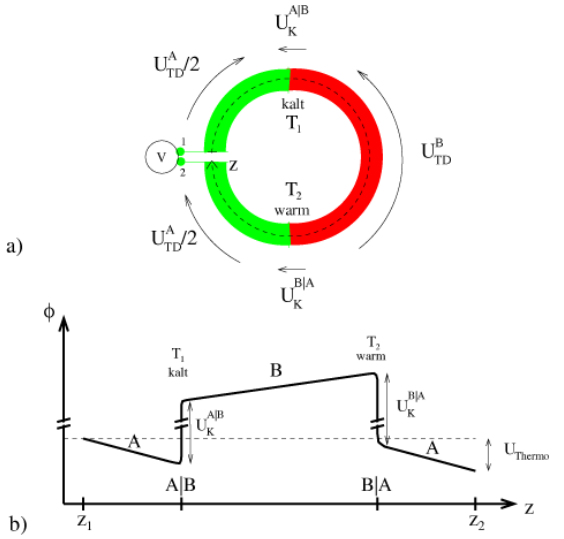

Abb.8: a) Teilspannungen am Thermoelement (siehe Gl. 12). Die Pfeile deuten die Richtung des elektrischen Feldes an. b) Schematischer Verlauf des elektrischen Potentials für $T_2 > T_1$ und $\varepsilon_{F,A} < \varepsilon_{F,B}$ (unter der Annahme eines linearen Temperaturverlaufs und für $(T_2 - T_1) << T_1$). Zu den Größenverhältnissen siehe Text zu Abb. 6.

$$U_{Thermo} = \int_{T_1}^{T_2} (Q_B - Q_A)\,dT \qquad , \qquad (14)$$

wobei $\int_{T_1}^{T_2} Q_A\,dT$ und $\int_{T_1}^{T_2} Q_B\,dT$ als „(absolute) integrale Thermokräfte“ bezeichnet werden. Gl. 13 und 14 erklären, weshalb man mit geeichten Thermoelementen, d. h. wenn $Q_B - Q_A$ bekannt ist, aus der gemessenen Thermospannung die Temperaturdifferenz bestimmen kann. Für das Elektronengas-Modell liefert Einsetzen von Gl. 9 in Gl. 14

$$U_{Thermo} = \frac{\pi^2 k_B^2}{4e}\cdot\left(\frac{1}{\varepsilon_{F,A}} - \frac{1}{\varepsilon_{F,B}}\right)\cdot\left(T_2^2 - T_1^2\right) \quad . (15)$$

Man beachte allerdings, daß das Modell des freien Elektronengases zu einfach ist, da die Stoßprozesse der Ladungsträger und somit ihre mittlere freie Weglänge i. a. energieabhängig sind. Darüber hinaus hat die Streuung an strukturellen Defekten bzw. an Verunreinigungen einen großen Einfluß [5,6]. Die tatsächliche Temperaturabhängigkeit der Thermospannung kann daher komplizierter sein, als in Gl. 15 angegeben (z. B. kann $|U_{Thermo}|$ in gewissen Temperatur-Intervallen auch wieder kleiner werden, siehe z. B. Abb. 202 in Ref. [12]).

[13] Man beachte, daß dann auch in Gl. 7 *e* durch *-e* zu ersetzen ist.

Seebeck-Koeffizienten sind aber auch einzeln meßbar, wenn man für ein Material einen Supraleiter wählt, da dessen Seebeck-Koeffizient verschwindet, $Q_{SL} = 0$ [1,6]. Eine andere Möglichkeit ist die indirekte Messung über den sogenannten Thomson-Effekt (S. 261 in Ref. [1]). Typischerweise liegen die Seebeck-Koeffizienten von Metallen in der Größenordnung von 1-10 μV/K, bei Halbleitern hingegen in der Größenordnung von 1 mV/K. Bei einer Metall-Halbleiter-Kombination [A: Metall; B: Halbleiter (HL)], wie sie in Abb. 2 gezeigt ist, ist dann wegen $|Q_{Metall}| << |Q_{HL}|$

$$U_{Thermo} \approx Q_{HL} \cdot (T_2 - T_1) \quad . \quad (16)$$

Die Art der Ladungsträger (genauer gesagt das Vorzeichen der effektiven Masse) bestimmt, wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten, d. h. bei n-Leitung ist $Q_{HL} < 0$, bei p-Leitung hingegen $Q_{HL} > 0$. Darin spiegelt sich wider, daß die jeweiligen Majoritätsladungsträger vom heißen zum kalten Ende diffundieren. Somit gibt das Vorzeichen der gemessenen Thermospannung, wie in Abb. 2 gezeigt, Auskunft über den Leitungsmechanismus.

2.4 Thermoelektrischer Kreisstrom

Thermospannungen sind zwar wie gesagt recht klein. Entfernt man aber das Voltmeter und schließt den Kreis wie in Abb. 9a) gezeigt, so fließt ein Thermostrom I. Dieser ergibt sich aus der Bedingung $\sum (U_i + I \cdot R_i) = 0$ zu

$$I_{Thermo} = -\frac{1}{R_{ges}} \cdot U_{Thermo} \quad . \quad (17)$$

Seine Richtung wird also durch das Vorzeichen von U_{Thermo} und somit durch das Material mit der größeren Thermokraft bestimmt (vgl. Gln. 13 und 14). Er kann auf Grund der kleinen Materialwiderstände sehr hohe Werte annehmen (typ. in der Größenordnung von 100 A, siehe [12]). Teilspannungen und Potentialverlauf ändern sich dann wie in Abb. 9 gezeigt.

2.5 Fazit

In Thermoelementen treten Kontakt- und Thermodiffusionsspannungen auf. Beide Phänomene sind auf energieabhängige Diffusionsprozesse zurückzuführen, so daß die entsprechenden Spannungen Funktionen der Temperatur und der Fermienergien der Materialien sind. ***Die Thermospannung ist aber allein auf das Phänomen der Thermodiffusion zurückzuführen.*** Zur Verwirrung bei der physikalischen Beschreibung trägt allerdings bei, daß die

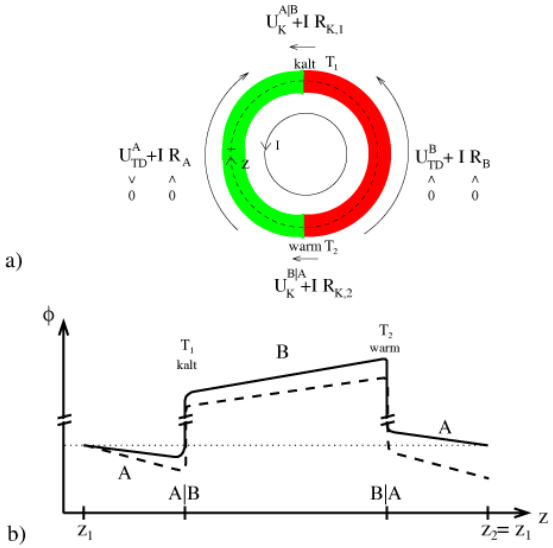

Abb. 9: a) Teilspannungen beim thermoelektrischen Kreisstrom für $T_2 > T_1$ und $\varepsilon_{F,A} < \varepsilon_{F,B}$. Dann schwächt der strombedingte Spannungsabfall die Thermodiffusionsspannung in A ab, verstärkt sie aber in B. Die äußeren Pfeile geben die Richtung der elektrischen Felder an bzw. im Kreisinneren die technische Stromrichtung.
b) Verlauf des elektrischen Potentials (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich den Potentialverlauf für den stromlosen Fall (siehe Abb. 8).

gemessene Thermospannung und die Differenz der Kontaktspannungen im Meßkreis in der gleichen Größenordnung liegen. Aus den Gln. 6 und 15 folgt

$$\Delta U_K = \frac{1}{3} \cdot U_{Thermo} \quad . \quad (18)$$

Daher liefern auch auf Kontaktspannungen basierende und sehr anschaulich begründete Modelle Werte in der richtigen Größenordnung, obwohl sie den physikalischen Sachverhalt nicht korrekt beschreiben (siehe z. B. Ref. [10]):
Temperaturabhängige Kontaktspannungen an den Grenzflächen sind auf Unterschiede des chemischen Potentials zurückzuführen. In einem Thermoelement summieren sich allerdings alle Änderungen des chemischen Potentials zu Null, d. h. diese tragen zwar zum Verlauf des elektrischen Feldes entlang der Leiter bei, liefern aber keinen Beitrag zur gemessenen Thermospannung [2,4,8]. Anders ausgedrückt: Die Kontaktspannungen an den Übergängen werden durch die temperaturbedingte Variation des chemischen Potentials in den homogenen Leitern kompensiert (Abb. 6). Die Thermospannung, die sich aus der Summe aller Thermodiffusions- und Kontaktspannungen zusammensetzt, ist damit allein auf den Seebeck-Anteil der Thermodiffusionspro-

zesse zurückzuführen, eine Tatsache, der auch alle didaktisch reduzierten Erklärungen Rechnung tragen sollten.

3 Vereinfachte Behandlung

Bei einer vereinfachten Behandlung der Thermospannung ist vor allem der wesentliche physikalische Mechanismus, die Thermodiffusion entlang der homogenen Leiterstücke, darzustellen. Erleichtert wird dies dadurch, daß es zumindest hierfür ein klassisches Modell gibt, welches die temperaturabhängige Geschwindigkeitsverteilung beschreibt [siehe Abb. 7a) und Gl. 8]. In Abschnitt 3.1 wollen wir zeigen, wie man dies auch ohne Mathematik vermitteln kann. Kontaktspannungen hingegen können und sollten bei einfachen Erklärungen zunächst ausgespart werden, denn:

- Kontaktspannungen hängen vom „chemischen Potential“ ab, zu dessen Verständnis thermodynamische Konzepte nötig sind. Eine quantitative Beschreibung der Temperaturabhängigkeit erfordert darüber hinaus quantenmechanische Kenntnisse (siehe Gl. 4 und Abb. 4).
- Chemisches Potential und Kontaktspannungen sind lediglich zur Beschreibung des elektrischen Potentialverlaufs entlang des Thermoelements nötig (Abb. 6, 8 und 9), tragen aber nicht zur gemessenen Thermospannung bei!

Dass ausgerechnet Schulbücher und Lehrbücher der Experimentalphysik, die sich besonders um anschauliche Erklärungen bemühen sollten, sich den unwichtigsten und zugleich schwierigsten Aspekt des zu beschreibenden Phänomens herausgreifen, entbehrt nicht einer gewissen Ironie. Da das falsche, sich auf Kontaktspannungen stützende Erklärungsmodell so weit verbreitet ist, wollen wir es in Abschnitt 3.2 so elementar wie möglich widerlegen, ohne dabei auf den Begriff des chemischen Potentials zurückzugreifen.

3.1 Ein elementares Erklärungsmodell

Wir betrachten zunächst einen Metallstab auf konstanter Temperatur. Dort sind die Elektronen gleichmäßig verteilt und führen eine ungeordnete Wärmebewegung aus. Allerdings hängt der Betrag der mittleren Geschwindigkeit von der Temperatur ab: Je wärmer der Körper, desto schneller die thermische Bewegung der Elektronen. Sind die Stabenden auf unterschiedlicher Temperatur, so ergibt sich das in Abb. 10a) skizzierte Bild, wobei die Pfeile die Geschwindigkeitsvektoren symbolisieren. Da sich die Elektronen durch den Festkörper bewegen, passen sie ihre Geschwindigkeit durch Stöße an Störstellen (Gitterfehler, Verunreinigungen etc.) entsprechend an. Allerdings haben in jedem Volumenelement die von warm nach kalt laufenden Teilchen eine höhere (lokale) Geschwindigkeit als die in umgekehrter Richtung laufenden (siehe Abb. 10b). Der mittlere Geschwindigkeitsvektor zeigt somit immer zum kalten Ende. Diese resultierende gerichtete Bewegung nennt man Thermodiffusion. Sie führt dazu, daß sich das kalte Ende gegenüber dem warmen negativ auflädt (bei p-Halbleitern ist es auf Grund der Löcherleitung genau umgekehrt). Die Aufladung wächst solange an, bis keine weiteren

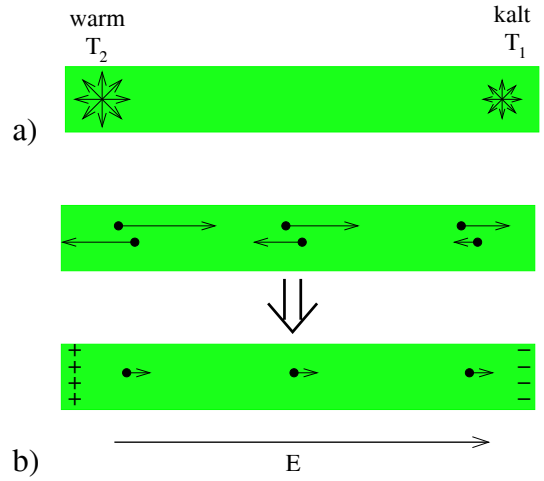

Abb.10: Klassisches Erklärungsmodell zur Thermodiffusion:
a) Elektronen in Bereichen höherer Temperatur haben eine betragsmäßig größere mittlere Geschwindigkeit.
b) Eindimensionales Modell: In jedem Segment sind die von der warmen Seite kommenden Elektronen schneller als die in die umgekehrte Richtung laufenden. Die Addition der Geschwindigkeitsvektoren zeigt, daß daraus eine effektive Diffusion zum kalten Ende folgt. So baut sich ein elektrisches Feld auf, das den Diffusionsstrom schließlich zum Erliegen bringt.

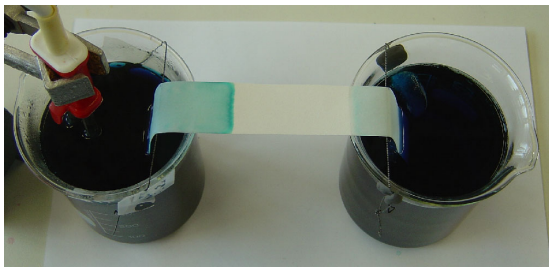

Abb. 11: Klassisches Analogieexperiment zum Nachweis, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten von Teilchen temperaturabhängig sind. Die Enden eines Fließpapierstreifens werden in zwei Gefäße mit gefärbtem Wasser getaucht (links: $T \approx 95\,°C$, rechts: $T \approx 0\,°C$). Nach 10 Minuten ist die Diffusionsfront auf der warmen Seite weiter gewandert als die auf der kalten Seite.

Elektronen mehr gegen die entstandene Thermodiffusionsspannung anlaufen können: Der Diffusionsstrom kommt zum Erliegen. Die Thermodiffusionsspannung ist in erster Näherung proportional zur Temperaturdifferenz zwischen den Stabenden, $U_{TD} = -Q \cdot dT$. Der Proportionalitätsfaktor Q (der Seebeck-Koeffizient) ist materialspezifisch, d. h. es ergeben sich unterschiedlich große Spannungen je nachdem, welches Metall oder welchen Halbleiter man betrachtet (man beachte, daß in diesem klassischen Bild Beiträge des chemischen Potentials vernachlässigt werden, so daß nur der Seebeck-Anteil zur Thermodiffusionsspannung beiträgt, vgl. Gl. 11 in Abschnitt 2).

Die Temperaturabhängigkeit von Diffusionsgeschwindigkeiten (nicht aber der Aufbau der Thermodiffusionsspannung) kann beispielsweise mit einem klassischen Analogieexperiment demonstriert werden (siehe Abb. 11). Dabei werden zwei gefärbte Flüssigkeiten, die sich auf unterschiedlicher Temperatur befinden, über einen Streifen aus Fließpapier miteinander verbunden. Die Diffusion der Flüssigkeiten im Papier läßt sich dann bequem am Fortschreiten der Farbfronten beobachten.

Die Entstehung eines Thermoelements ist in Abb. 12 skizziert: Fügt man 2 Teilstücke aus unterschiedlichen Materialien zusammen (Abb. 12a), so ergibt sich ein Thermoelement bzw. eine Schleife mit einem thermoelektrischen Kreisstrom. Beim Thermoelement, Abb. 12b), ist ein Voltmeter in die Schleife geschaltet, so daß praktisch kein Strom fließt. Das Voltmeter zeigt dann die Thermospannung an, d. h. die Differenz der beiden Thermodiffusionsspannungen: $U_{Thermo} = U_{TD}^{A} - U_{TD}^{B}$. Entfernt man das Voltmeter und schließt die Schleife, so treibt diese Thermospannung einen Kreisstrom an (Abb. 12c). Dabei bestimmt das Material mit der größeren Thermodiffusionsspannung die Stromrichtung (ähnlich wie in einem Stromkreis mit zwei ungleichen gegeneinandergeschalteten Batterien). Diese Argumentation kommt ohne mathematische Herleitungen aus, bei Bedarf kann allerdings noch auf die Gleichungen 13 bzw. 17 verwiesen werden. Als Erweiterung kann in Grundvorlesungen auch der Seebeck-Koeffizient im klassischen Modell, Gl. 8, und das damit verbundene thermoelektrische Feld, $E = Q \cdot dT / dz$, hergeleitet werden, eine Rechnung, die nur wenige Zeilen beansprucht (siehe Ref. [1,5]).

3.2 Wann und wie muß auf Kontaktspannungen eingegangen werden?

Es stellt sich nun die Frage, wann das obige einfache Bild erweitert werden muß, d. h. wann auf den genauen Potentialverlauf eingegangen werden sollte. In der Schule wird dies wohl meist nicht der Fall sein, aber Studenten wissen u. U. bereits, daß Kon-

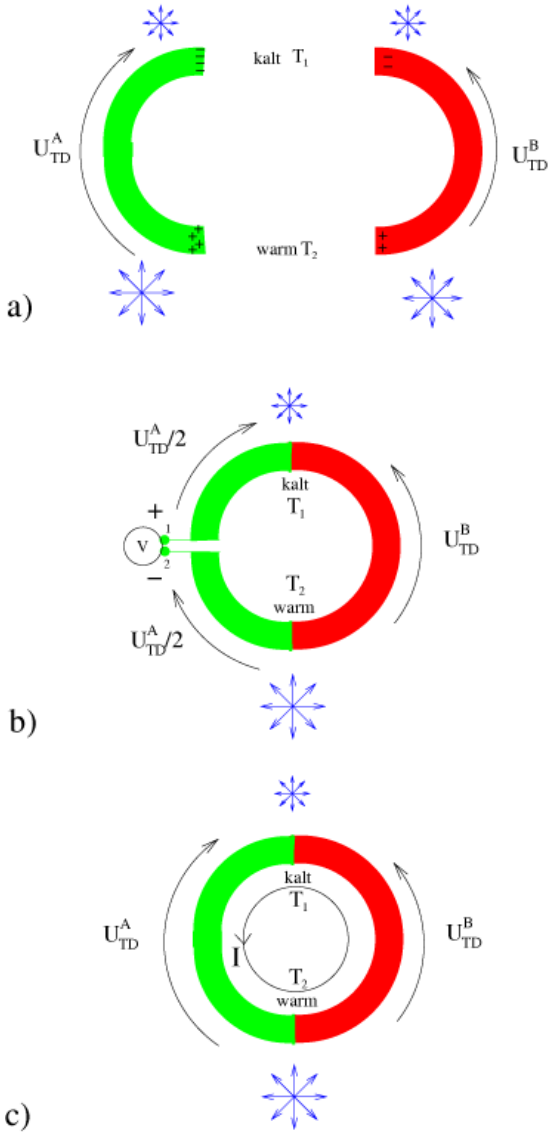

Abb. 12: Reduzierte Darstellung: a) Einzelne Leiterstücke, deren Enden sich auf unterschiedlichen Temperaturen befinden, bauen materialspezifische Thermodiffusionsspannungen auf (im klassischen Bild werden diese allein durch den Seebeck-Term beschrieben, siehe Text). Die Pfeile geben die Richtung des elektrischen Feldes an. Die Differenz der Thermodiffusionsspannungen ist die Ursache von Thermospannungen (b) bzw. thermoelektrischen Kreisströmen (c). Dabei stelle man sich zwei gegeneinandergeschaltete „Elektronenpumpen“ vor, die versuchen, Ladungen entsprechend der jeweiligen Feldrichtung (äußere Pfeile) zu bewegen. Bei (c) bestimmt dann die stärkere „Pumpe“ die resultierende Bewegungsrichtung der negativen Ladungen bzw. die entgegengesetzte technische Stromrichtung.

taktspannungen existieren. Sie können daher in Vorlesungen oder Praktika die Frage aufwerfen, wieso die vorhandenen Kontaktspannungen denn nicht zur gemessenen Thermospannung beitragen. Auch ohne Rückgriff auf thermodynamische Konzepte, mit denen Studenten oftmals weniger gut vertraut sind, läßt sich darauf in zwei Schritten eingehen:

- Man betrachte zunächst einen aus verschiedenen Materialien (A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3) aufgebauten Widerstandskreis, der sich auf konstanter Temperatur befindet (Abb. 13a). Bei einem vollen Umlauf muß die Summe aller Kontaktspannungen, verschwinden, $\left(\sum U_K\right)\Big|_{z_1}^{z_2} = 0$, da man andernfalls eine aus dem Nichts gespeiste, unerschöpfliche Energiequelle geschaffen hätte. In Abb. 13b) werden die Kontaktspannungen entlang des Weges zwischen den Voltmetereingängen aufsummiert. Die Kurve entspricht dem Verlauf des elektrischen Potentials Φ. Da Spannung und elektrisches Potential die Dimension Energie pro Ladung haben, wird also die Variation des Energieanteils $e\Phi$ beim Umlauf einer Probeladung sichtbar.[14]

- Nun ersetzt man in Gedanken diesen Ring durch ein Thermoelement, aufgebaut aus 2 Materialien, die sich abschnittsweise auf verschiedenen Temperaturen befinden [$A_i = A(T_i)$, $B_i = B(T_i)$, siehe Abb. 13c]. Wie im vorherigen Beispiel haben die Elektronen in diesen Abschnitten unterschiedliche Potentiale (siehe Abb. 13b): Zum einen gibt es ein Potentialgefälle zwischen den Materialien (die großen, temperaturabhängigen Kontaktspannungen an den beiden Übergängen). Zum anderen treten Potentialgefälle innerhalb der Materialien auf, und zwar zwischen den sich auf unterschiedlicher Temperatur befindenden Bereichen.[15] Die Summe aller Kontaktspannungen zwischen und innerhalb der beiden Materialien verschwindet wiederum[16] (siehe Abb. 13b). Die Enden der Leiterschleife bestehen aus gleichem Material und befinden sich auf gleicher Temperatur. Das Voltmeter dürfte daher keinen Potentialunterschied anzeigen, gäbe es nicht einen zusätzlichen Mechanismus. Dies ist die in Abschnitt 3.1 besprochene Thermodiffusion (genauer gesagt ist dies der Seebeck-Anteil der Thermodiffusion, vgl. Abschnitt 2): in den homogenen Leiterstücken bauen sich auf Grund der richtungsabhängigen Elektronengeschwindigkeiten Spannungen auf (siehe Abb. 10).

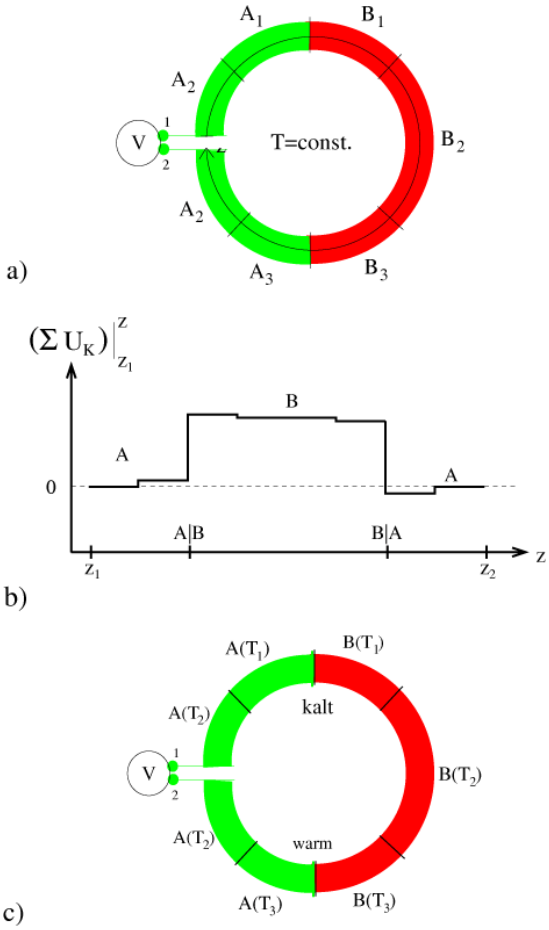

Abb. 13: In Widerstandskreisen auf konstanter Temperatur (a) verschwindet die Summe aller Kontaktspannungen entlang des Weges zwischen den Leiterenden bei z_1 und z_2 (b). Das gleiche gilt auch bei Thermoelementen (c).

Je feiner man im zweiten Schritt die homogenen Leiterstücke unterteilt, desto mehr „verschmieren" die kleinen Potentialstufen in Abb. 13b), d. h. desto besser nähert man sich der tatsächlichen kontinuierlichen Variation von Temperatur und Potential an. Auf den gesamten Potentialverlauf, wie er in Abb. 8b) dargestellt ist, muß nur auf Nachfrage eingegangen werden: Er ergibt sich aus der Überlagerung der Kontaktspannungen mit den Thermodiffusionsspannungen (genauer: mit dem Seebeck-Anteil der Thermodiffusionsspannungen).

[14] Die Gesamtenergie, das sogenannte elektrochemische Potential, ist konstant, da sich alle Kontaktstellen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden (vgl. Abb. 5c).

[15] Diese dürfen wir im gewählten Stufenmodell ebenfalls als Kontaktspannungen auffassen, da auch sie auf Unterschiede des chemischen Potentials zurückzuführen sind. In Abschnitt 2 haben wir gezeigt, wie diese inneren Anteile zur sich im homogenen Leiter ausbildenden Thermodiffusionsspannung beitragen

[16] In Ref. [8], Kap. 8.3.2, wird dies an einem ähnlichen Beispiel mathematisch dargelegt.

4 Zusammenfassung

Wir haben einen Überblick über energieabhängige Diffusionsprozesse in Leitern und an Übergängen zwischen diesen gegeben und gezeigt, wie diese zur Ausbildung von Spannungen entlang von Thermoelementen beitragen. Eine umfassende physikalische und mathematisch-formale Erklärung erfordert, wie in Abschnitt 2 angedeutet, Vorkenntnisse aus den Bereichen der statistischen Physik und der Festkörperphysik. Sie wird daher höchstens Studenten im Hauptstudium zu vermitteln sein. Eine elementare Erläuterung der Thermospannung als Folge der Thermodiffusion ist aber bereits in Grundstudiumsvorlesungen, Anfängerpraktika oder im Oberstufenunterricht möglich (Abschnitt 3.1). Daß Kontaktspannungen keinen Beitrag zu den gemessenen Thermospannungen liefern, kann Studenten, wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, auch vermittelt werden, ohne auf den vollständigen theoretischen Hintergrund einzugehen.

Wir danken Herrn Prof. J. Hajdu für hilfreiche Diskussionen sowie Frau U. Sluyterman für die Durchführung des Analogieexperiments (Abb. 11).

Literatur

[1] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.: *Solid State Physics*, International Edition, Saunders College, Philadelphia, 1976 (Kap. 1, S. 24-25 & Kap.13, S. 253-261).

[2] Schilling, H.: *Festkörperphysik*, VEB Fachbuchverlag Leipzig (Lizenzausgabe für den Verlag Harri Deutsch, Thun), 1977 (Kap. 4.3.3 und 4.3.4).

[3] IBACH, LÜTH: *Festkörperphysik*, Springer Verlag, 1981 (Kap. 8.6).

[4] Seeger, K.: *Semiconductor Physics*, 4th Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988 (Kap. 4.9).

[5] JÄCKLE, J: Über die Ursache der Thermospannung & The origin of thermoelectric potential (1998). Unter: http://www.uni-konstanz.de/physik/Jaeckle.

[6] SCHULZE, G. E. R.: *Metallphysik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1967 (Kap. M2).

[7] DE GROOT, S. R.: *Thermodynamik irreversibler Prozesse*, B. I.-Hochschultaschenbücher, Band 18/18a, Mannheim, 1960.

[8] RAITH, W.: *BERGMANN-SCHAEFER, Bd. 2, Elektromagnetismus*, 8. Auflage, Walther de Gruyter, 1999 (Kap. 8.3.2).

[9] POHL, R. W.: *Elektrizitätslehre*, 21. Auflage, 1975 (Kap. 26 §10).

[10] MESCHEDE, D: *GERTHSEN, Physik*, 22. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004 (Kap. 6.6.1).

[11] TIPLER, P. A.: *Physik*, (Hrsg. D. Gerlich und G. Jerke) 1. Auflage, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, Berlin, 1994 (Kap. 15.1 und 39.3).

[12] BERGMANN-SCHAEFER: *Elektrizität und Magnetismus*, 6. Auflage, 1971 (Kap. III 29).

[13] GRIMSEHL: *Lehrbuch der Physik, Bd.2, Elektrizitätslehre*, 19. Auflage, 1980 (Kap. 10.4.1 und 10.4.3).

[14] FLEISCHMANN, R: *Einführung in die Physik*, 2. Auflage, Physik-Verlag, 1980 (Kap. 4.3.3).

[15] *Physik B 1/2*, Ernst Klett Verlag Stuttgart, 1972 (Kap. 9.19).

[16] Dorn, F. und Bader, F.: *Physik-Oberstufe, Band E*, Schroedel Verlag Hannover, 1976 (§ 37,3 / Fußnote S. 119).

[17] *Physik, Lehrbuch für die erweiterte Oberschule, Klasse 11 (B)*, Volk und Wissen, Volkseigener Verlag Berlin, 1966 (Kap. 3.2.1).

[18] Kuhn, W.: *Lehrbuch der Physik*, 1. Auflage, Westermann Schulbuchverlag, Braunschweig, 1994 (Kap. 28.6).

[19] *Impulse, Physik 2, Gesamtband*, 1. Auflage Klett Verlag, 2000 (S. 255).

[20] *Metzler Physik* (Hrsg. J. Grehn und J. Krause), Schroedel Verlag, Hannover, 1998 (Kap. 12.2.8).

[21] *Schülerduden. Die Physik. Ein Lexikon der gesamten Schulphysik*, Bibliographisches Institut Mannheim/Wien/Zürich, Dudenverlag, 1974 (siehe „Seebeckeffekt“).

[22] Walz, A.: *Physik mit SI-Einheiten*, Schroedel Verlag, Hannover, 1974 (Kap. EN 2.1).

[23] Kuhn, W.: *Physik*, Band I (Sekundarstufe I), Westermann Verlag, Braunschweig 1975 (Kap. 7.3 und 7.4).

[24] Madelung, O.: *Introduction to Solid-State Theory*, Springer Series in Solid-State Sciences 2 (Ed. Cardona, Fulde, Queisser), Springer-Verlag Berlin, 1st edition, 2nd printing, 1981 (Kap. 4.3.2).

[25] Landau, L. D. und Lifschitz, E. M.: *Lehrbuch der Theoretischen Physik V. Statistische Physik*, 2. Auflage Akademie-Verlag Berlin, 1970 (Kap. 2, § 15).

[26] Barrow, G. M.: *Physikalische Chemie, Teil III*, 5. Auflage, Bohmann Verlag, Wien; Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden, 1983 (Kap. 21.6 und 23.2).

[27] Pagnia, H. und Sotnik, N.: Quantitative Experimente zur Kontaktspannung. In: *Praxis der Naturwissenschaften-Physik* 1 (1981) S. 9-15.

[28] Hermann, F.: *Karlsruher Physikkurs SII, Thermodynamik*, Aulis Verlag Deubner, Köln 2003, ISBN 3-7614-2430-2 (Kap. 6.4)